

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080930 A1

(51) 国際特許分類: D21H 19/20, 21/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03719

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-87341 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). サンノプロ株式会社 (SAN NOPCO LIMITED) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 裕司 (ONO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 野々村 文就 (NONOMURA, Fuminari) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 藤原 秀樹 (FUJIWARA, Hideki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 宮田 努 (MIYATA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町

1 1 番地 サンノプロ株式会社内 Kyoto (JP). 中野 善信 (NAKANO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 サンノプロ株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 児玉 喜博 (KODAMA, Yoshihiro); 〒101-0021 東京都千代田区外神田 2-17-2 延寿お茶の水ビル 3F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SLIPPING PROPERTY IMPARTING AGENT FOR CLEAR COATING AND CLEAR COATING PAPER HAVING THE AGENT APPLIED THEREON

(54) 発明の名称: クリアー塗工用すべり性付与剤及びそれを塗工したクリア塗工紙

(57) Abstract: A slipping property imparting agent for use in clear coating, which comprises a copolymer containing an unsaturated olefin (component (a)) and an unsaturated carboxylic acid (salt) (component (b)) as copolymerization components, wherein preferably, the component (a) accounts for 50 to 99 mole % and the component (b) accounts for 50 to 1 mole % relative to the total mole of the component (a) and the component (b) and, optionally, the copolymer further contains a component (c) being copolymerizable with the component (a) and the component (b) in an amount up to 20 mole % relative to the total mole of the component (a) and the component (b). The use of the slipping property imparting agent allows the reduction in the formation of scum during coating.

(57) 要約: 不飽和オレフィン(成分(a))及び不飽和カルボン酸(塩)(成分(b))を共重合成分として含む共重合体であって、成分(a)+成分(b)の全モル数に対して成分(a)が50~99モル%、成分(b)が50~1モル%である共重合成分として含み、適宜、上記成分(a)及び成分(b)と共重合可能な成分(成分(c))を、成分(a)+成分(b)の全モル数に対して最高20モル%まで含む共重合体を含有させることによって、スカムの発生が低減されたクリアー塗工用すべり性付与剤を作成する。

WO 03/080930 A1

明細書

クリアー塗工用すべり性付与剤及びそれを塗工したクリアー塗工紙

技術分野

本発明は、クリアー塗工用すべり性付与剤及びそれにより加工されたクリアー塗工紙に関する。

さらに詳しくは、本発明は、印刷用紙の分野において、紙表面にサイズプレス又はキャレンダー等の装置で、又はスプレー装置で塗布せしめることにより、摩擦係数を緩やかに低下させることができるクリアー塗工紙用すべり性付与剤及びそれにより加工された紙に関する。

背景技術

従来、塗工用すべり性付与剤として、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド、ワックスエマルジョン、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、液状炭化水素油エマルジョン、ポリエチレンジスパーション、ポリスチレン系ディスパーション及び脂肪族硫化油等が知られていた（特開平3-137295号公報、特開昭58-8200号公報）。これらは、炭酸カルシウムを含むpH7以上であるピグメント塗料で利用できるが、澱粉を主体とするpH7未満のクリアー塗料中では、分散安定性の低下や塗工時にシェアがかかると、スカムと呼ばれる凝集物が発生する等の問題があり、クリアー塗工用すべり性付与剤として性能を満足するものはなかった。

近年の紙への古紙の高配合化により、相対的に機械パルプの配合量が減少し、機械パルプ中の抽出成分の持ち込み量が減少することや、中性抄紙化による炭酸カルシウム填料の配合により、印刷用紙の摩擦係数は上昇する傾向にある。印刷用紙の摩擦係数が上昇すると、オフセット輪転印刷時の皺の発生等の走行性に問題が生じることがあり、摩擦係数を各印刷所に対応して最適な値に調整することが重要課題となっている。

紙の摩擦係数を低下させるには、アルキルケテンダイマー（AKD）やタルク

を内添する方法やpigment塗工用すべり性付与剤を塗工する方法が取られているが、AKDを内添した場合には、夏場にAKDが巻き取り内でマイグレーションして、上巻きの摩擦係数が極端に下がり、印刷時の紙流れを発生させる原因となっている。また、タルクを内添すると、相対的にホワイカーボンや炭酸カルシウム填料等の比散乱係数の高い填料の配合が低くなり、紙の不透明度が低下してしまうので、これらの方法は、高品質の紙を製造する上で好ましいものとは言えない。さらに、pigment塗工用すべり性付与剤をクリアー塗工した場合は、分散安定性が低下して塗工時にシエアがかかると、スカムと呼ばれる凝集物を発生し、操業上大きな問題となる。

本発明の課題は、分散安定性が低下して塗工時にシエアがかかったときでも、スカムの発生が低減されたクリアー塗工用すべり性付与剤を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、スカムの発生が低減されたクリアー塗工用すべり性付与剤の新たな提供の課題を解決すべく鋭意研究の結果、不飽和オレフィン及び不飽和カルボン酸（塩）を共重合成分として含む共重合体及び／又はそのカルボキシル基の中和塩を含有してなることを特徴とするクリアー塗工用すべり性付与剤はスカムの発生がなく、印刷用紙原紙に固形分換算で、塗布量 $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ となるように塗工した場合、動摩擦係数を緩やかに低下させることが可能となり、印刷作業性を損なわないことを見出した。

すなわち、本発明は以下の構成を基本的特徴とする。

(1) 不飽和オレフィン及び不飽和カルボン酸（塩）を共重合成分として含む共重合体を含有してなることを特徴とするクリアー塗工用すべり性付与剤。

(2) 上記不飽和オレフィン（成分(a)）及び不飽和カルボン酸（塩）（成分(b)）を共重合成分として含む共重合体において、成分(a) + 成分(b)の全モル数に対して成分(a)が50～99モル%、成分(b)が50～1モル%であることを特徴とする上記(1)記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。

(3) 上記不飽和オレフィン（成分(a)）及び不飽和カルボン酸（塩）（成分(b)）と共重合可能な成分（成分(c)）を、成分(a) + 成分(b)の全モル数に対

して最高20モル%まで含有してなることを特徴とする上記(1)又は(2)記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。

(4) 上記共重合体中のカルボキシル基1モル当量に対して塩基性基が0.05～3モル当量の塩基性物質を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。

(5) 上記共重合体の累積平均粒子径が、1～50000nmであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤を固形分換算で0.001～1g/m²塗工したことを特徴とするクリアー塗工紙。

発明を実施するための最良の形態

本発明で、スカムの発生が低減されたクリアー塗工用すべり性付与剤として用いる共重合体は、不飽和オレフィン(成分(a))及び不飽和カルボン酸(塩)(成分(b))を共重合成分として含む共重合体である。

本発明の共重合体の構成成分である不飽和オレフィン(成分(a))としては、エチレン、プロペン、シクロプロペン、1-フルオロプロペン、2-フルオロプロペン、3-フルオロプロペン、1,1,1-トリフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペン、アリルアルコール、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、シクロブテン、メチレンシクロプロパン、ヘキサフルオロシクロブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンテン、1-メチルシクロブテン、3-メチルシクロブテン、メチレンシクロブタン、ビニルシクロプロパン、1-フルオロシクロペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、メチレンシクロペンタン、イ

ソプロペニルシクロプロパン、1-フルオロシクロヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-2-ヘキセン、3-メチル-2-ヘキセン、4-メチル-2-ヘキセン、5-メチル-2-ヘキセン、2-メチル-3-ヘキセン、2, 3-ジメチル-1-ペンテン、2, 4-ジメチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ペンテン、2, 4-ジメチル-2-ペンテン、3, 3-ジメチル-2-ペンテン、3, 4-ジメチル-2-ペンテン、4, 4-ジメチル-2-ペンテン、シクロヘプテン、1-メチルシクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、2-シクロプロピル-1-ブテン、2-シクロプロピル-2-ブテン、1-フルオロシクロヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-メチル-1-ヘプテン、6-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-2-ヘプテン、4-メチル-2-ヘプテン、2, 3-ジメチル-2-ヘキセン、2, 3, 3-トリメチル-1-ペンテン、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、3, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、シクロオクテン、1-メチルシクロヘプテン、5-メチルシクロヘプテン、1, 1-ジメチルシクロヘキセン、1, 2-ジメチルシクロヘキセン、1, 3-ジメチルシクロヘキセン、1, 4-ジメチルシクロヘキセン、1, 5-ジメチルシクロヘキセン、3, 5-ジメチルシクロヘキセン、3, 6-ジメチルシクロヘキセン、1, 2, 3-トリメチルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、2-シクロプロピル-1-ペンテン、2-シクロプロピル-2-ペンテン、2-シクロプロピル-3-メチル-1-ブテン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、2, 6-ジメチル-2-ヘプテン、2, 2, 5-トリメチル-3-ヘキセン、2, 4, 5-トリメチル-2-ヘキセン、1, 2, 3-トリメチルシクロヘキセン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキセン、1, 4, 4-トリメチルシクロヘキセン、1, 4, 5-トリメチルシクロヘキセン、1, 5, 5-トリメチルシクロヘキセン、1, 5, 6-トリメチル

シクロヘキセン、1, 6, 6-トリメチルシクロヘキセン、2-メチルビニルシクロヘキサン、3-メチルビニルシクロヘキサン、4-メチルビニルシクロヘキサン、2-シクロプロピル-1-ヘキセン、2-シクロプロピル-2-ヘキセン、3-フェニル-1-プロペン、1-デセン、2-デセン、4-デセン、5-デセン、1, 4, 4-トリメチルシクロヘプテン、1-イソプロピル-2-メチルシクロヘキセン、1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキセン、1-イソプロピル-5-メチルシクロヘキセン、4-イソプロピル-1-メチルシクロヘキセン、5-イソプロピル-3-メチルシクロヘキセン、1-イソプロペニル-4-メチルシクロヘキサン、 α -ピネン、 β -ピネン、4-フェニル-1-ブテン、5-フェニル-1-ブテン、1-ドデセン、3-フェニル-1-ペンテン、5-フェニル-1-ペンテン、1-フェニル-2-ペンテン、5-フェニル-2-ペンテン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-2-ヘキセン、1-フェニル-3-ヘキセン、2-フェニル-3-ヘキセン、1-フェニルシクロヘキセン、3-フェニルシクロヘキセン、4-フェニルシクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン等のオレフィン誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレン、アミノスチレン又はヒドロキシスチレン等のスチレン誘導体；ブタジエン、イソプレン、アレン等のジエン誘導体等が挙げられる。これらのうちでエチレン又はスチレンが好適に用いられる。また、それぞれの単量体は単独又は任意に組み合わせて用いてもよい。

本発明の共重合体の構成成分である不飽和脂肪酸(塩)(成分(b))としては、アクリル酸、アクロレイン、クロトン酸、イソクロトン酸、2-エチルアクリル酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、3-プロピルアクリル酸、3-イソプロピルアクリル酸、2-イソプロピルアクリル酸、トリメチルアクリル酸、3-ブチルアクリル酸、2-ブチルアクリル酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、3-メチル-3-プロピルアクリル酸、2, 3-ジエチルアクリル酸、4-メチル-2-ヘキサン酸、3, 3-ジエチルアクリル酸、2, 3-ジメチル-3-エチルアクリル酸、3, 3-ジメチル-2-エチルアクリル酸、3-メチル-3-イソプロピルアクリル酸、2-メチル-3-イソプロピルアクリル酸、2-オクテン酸、2-ペンチルアクリル酸、2-ブチルクロトン酸、2-エチル-3-プロピルアク

リル酸、4-エチル-2-エキセン酸、2-メチル-3, 3-ジエチルアクリル酸、2-ノネン酸、2-ヘキシルアクリル酸、2-メチル-3-ペンチルアクリル酸、3-メチル-3-ペンチルアクリル酸、3, 3-ジプロピルアクリル酸、3-メチル-2-エチル-2-ヘキセン酸、2-デセン酸、3-メチル-3-ヘキシルアクリル酸、ノネン-4-カルボン酸又は4-エチル-2-オクテン酸等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクロレイン、メタクリルイソシアナート、メタクリルイソチオシアナート、メタクリルフルオリド等のメタクリル酸誘導体、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、フルオロ無水マレイン酸等の無水マレイン酸誘導体、マレイン酸、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、フルオロマレイン酸等のマレイン酸誘導体、マレイン酸又は無水マレイン酸とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデカノール等のモノヒドロキシル化合物、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等の部分エステル化物等、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、イタコン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ガラクトアル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ドコサン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸及びこれらの部分又は完全中和塩が挙げられる。これらのうち、共重合体が得られやすいアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びこれらの部分又は完全中和塩が好適に用いられる。また、それぞれの単量体は単独でも任意に組み合わせて用いてもよい。

共重合体中の不飽和オレフィン（成分（a））の含有量は、50～99モル%であり、好ましくは、60～98%、さらに好ましくは70～97モル%である。共重合体中の不飽和オレフィンの含有量が、50モル%未満の場合は、すべり性付与効果が低下するため好ましくない。一方、共重合体中の不飽和オレフィンの含有量が99モル%を越える場合には、すべり性付与剤の機械安定性が低下し、塗工時にシェアがかかると、スカムと呼ばれる凝集物を発生し、操業上大きな問題

となるので好ましくない。

本発明のすべり性付与剤である共重合体中における不飽和カルボン酸(塩)(成分(b))の含有量は、1～50モル%であり、好ましくは2～40モル%、さらに好ましくは3～30モル%である。共重合体中の不飽和カルボン酸(塩)の含有量が、1モル%未満の場合は、塗料pHが7未満では、すべり性付与剤の塗料中での分散安定性が低下し、機械安定性が低下し、塗工時にシエアがかかるとスカムと呼ばれる凝集物を発生し、作業上大きな問題となるので、好ましくない。一方、共重合体中の不飽和カルボン酸(塩)の含有量が50モル%を越える場合には、すべり性付与効果の低下、及びネッパリ強度の上昇が認められるため好ましくない。

すなわち、不飽和オレフィン(成分(a))と不飽和カルボン酸(塩)(成分(b))を共重合成分して含む共重合体において、成分(a) + 成分(b)の全モル数に対して、成分(a)が50～99モル%、成分(b)が50～1モル%であることがすべり性付与効果及び機械安定性及びネッパリ強度の点で好ましい。

共重合体中には、上記不飽和オレフィン(成分(a))及び不飽和カルボン酸(塩)(成分(b))と共重合可能な成分を含有してもよく、それを成分(c)と呼ぶ。

成分(c)としては、酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸イソオクチルエステル、アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸イソオクチルエステル、アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル；ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数2～100)アクリル酸モノエステル、ポリオキシエチレン・プロピレン(アルキレンオキシド付加モル数2～100)アクリル酸モノエステル、ポリオキシプロピレン(プロピレンオキシド付加モル数2～100)アクリル酸モノエステル、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数2～100)メタクリル酸モノエステル、ポリオキシエチレン・プロピレン(アルキレンオキシド付加モル数

2～100) メタクリル酸モノエステル、ポリオキシプロピレン (プロピレンオキシド付加モル数2～100) メタクリル酸モノエステル等のポリオキシアルキレン; メトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アクリル酸エステル、エトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アクリル酸エステル、プロポキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アクリル酸エステル、ブトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アクリル酸エステル、メトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) メタクリル酸エステル、エトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) メタクリル酸エステル、プロポキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) メタクリル酸エステル、ブトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) メタクリル酸エステル等のアルコキシポリアルキレングリコールアクリル酸エステル; ポリオキシエチレン (エチレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル、ポリオキシエチレン・プロピレン (アルキレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル、ポリオキシプロピレン (プロピレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル等のポリオキシアルキレンモノビニルエーテル; エトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル、プロポキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル、ブトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) モノビニルエーテル等のアルコキシアルキレングリコールモノビニルエーテル; ポリオキシエチレン (エチレンオキシド付加モル数2～100) アリルエーテル、ポリオキシエチレン・プロピレン (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アリルエーテル、ポリオキシプロピレン (プロピレンオキシド付加モル数2～100) アリルエーテル等のポリオキシアルキレンアリルエーテル; メトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アリルエーテル、エトキシポリアルキレングリコール (アルキレンオキシド付加モル数2～100) アリルエーテル、プロポキシポリアルキレングリコー

ル（アルキレンオキシド付加モル数2～100）アリルエーテル、ブトキシポリアルキレングリコール（アルキレンオキシド付加モル数2～100）アリルエーテル等のアルコキシポリアルキレングリコールアリルエーテル；アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル又はメタクリル酸ヒドロキシブチル等のアクリル酸ヒドロキシアルキル；アクリルアミド、N',N'-ジメチルアクリルアミド、N-アルカノールアクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルカノールメタクリルアミド等のアミド化合物；アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノメチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、塩化ビニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はビニルピリジン等が挙げられる。また、それぞれの成分（c）は単独又は任意に組み合わせて用いてもよい。

共重合体中の成分（c）は、成分（a）＋成分（b）の全モル数に対して、20モル%まで含有することができる。共重合体中の成分（c）の含有量が20モル%を越える場合には、すべり性付与効果が低下したり、すべり性付与剤の機械安定性が低下して塗工時にシエアがかかると、スカムと呼ばれる凝集物を発生し、操業上大きな問題となるので、好ましくない。

本発明の共重合体は、構成される不飽和ポリオレフィン（a）、不飽和カルボン酸（塩）（b）、成分（c）を高圧ラジカル重合法、ラジカル重合法等の公知の重合法（米国特許第3239370号、米国特許第3520861号、カナダ特許第655298号、米国特許3658741号、米国特許第3884857号、米国特許第3988509号、米国特許第4248990号、米国特許第4252924号等）によって共重合することにより得られる。

本発明では、クリアー塗工用すべり性付与剤は塩基性物質を含有してもよい。このとき、共重合体はそのカルボキシル基が部分的又は完全に中和された中和塩

でもよい。塩基性物質の含有量としては、共重合体のカルボキシル基1モル当量に対する塩基性物質の塩基性基のモル当量として0.05～3モル当量であり、好ましくは0.2～2モル当量、さらに好ましくは0.3～1.5モル当量である。塩基性基のモル当量が0.05モル当量未満の場合は、良好な水性分散液が得られない。一方、3モル当量を越える場合は、ゲル化が生じる等、良好な水性分散液が得られないだけでなく、本水性分散液を塗布した印刷用紙の耐水性が低下するため好ましくない。

共重合体を中和するための塩基性物質としては、アンモニア、アルキルアミン（モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン等）、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、エチレンジアミン及びポリエチレンポリアミン（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等）、ポリオキシアルキレンアルキルアミン（ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレン牛脂アミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレン牛脂プロピレンジアミン又はポリオキシエチレンステアリルプロピレンジアミン等）等のアミン化合物、周期律表第1族金属（リチウム、ナトリウム、カリウム等）、周期律第2族金属（マグネシウム、カルシウム、亜鉛等）、周期律第3族金属（アルミニウム等）又は周期律第8族（鉄、コバルト、ニッケル等）等の塩が挙げられる。これらの塩基性物質のうち好ましいものは、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム又は亜鉛の塩である。また、それぞれの塩基性物質は単独でも任意に組み合わせて用いてもよい。

共重合体の累積体積平均粒子径（レーザー回折式粒度分布測定装置による50%体積平均粒子径）は、1～50000nmであり、好ましくは1～10000nm、さらに好ましくは5～5000nmである。累積体積平均粒子径が1nm未満の場合は、すべり性付与効果が低下する。一方、累積体積平均粒子径が50000nmを越える場合は、印刷用紙の平滑性が低下するだけでなく、単位添加質量あたりのすべり性付与効果が低下するため好ましくない。

共重合体の粒子の形状は、特に限定されず、紙表面に共重合体の粒子が存在す

ることにより、すべり性付与効果を発現することができる。粒子の形状としては、球状、紡錘状、棒状、角状、柱状、針状、板状、不定形等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは球状又は不定形である。

共重合体の数平均分子量は、500～50000であり、好ましくは800～30000、さらに好ましくは1000～20000である。数平均分子量が500未満又は50000を越える場合は、すべり性付与効果が低下し、好ましくない。

本発明のすべり性付与剤の塗布量は、塗布すべき目的に応じて、適宜、増減させても差し支えないが、固形分で通常0.001～1g/m²程度であることが好ましい。

本発明のすべり性付与剤の共重合体は、水性分散液として使用する。水性分散液中の共重合体の固形分濃度は、1～80質量%、好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～50質量%である。共重合体の濃度が1質量%未満の場合には、十分なすべり性付与効果を得るためには、塗工液に対して多量の添加が必要となる。一方、共重合体の濃度が80質量%を越える場合には、本分散液の粘度が高くなるため取り扱いが困難である。

共重合体の中和塩の水性分散液の製造は、①水、共重合体、塩基性物質を反応容器に入れ、共重合体の融点以上に加熱し、攪拌混合機又は分散機により乳化分散後、冷却する、②共重合体、塩基性物質との熔融混合物中に水又は湯を攪拌下に投入し、攪拌混合機又は分散機により乳化分散後冷却する、③共重合体の融点以上に加熱した水の中に共重合体と塩基性物質との熔融混合物を攪拌下に投入し、攪拌混合機又は分散機により乳化分散後、冷却する、④共重合体、塩基性物質との熔融混合物の高濃度（60%以上）水性分散液に攪拌下に水を追加し、冷却することにより容易に得られるが、これらに限定されるものではなく、任意の乳化及び分散方法を利用し、水性分散液を得てもよい。

攪拌混合機としては、プロペラ型攪拌機、ディゾルバー、ホモミキサー、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ニーダー及びラインミキサー等が使用できる。

分散機としては、プロペラ型攪拌機、ピストン型高圧乳化機、ホモミキサー、

超音波式乳化分散機、加圧ノズル式乳化機、高速回転高せん断型攪拌分散機、コロイドミル、ガラスビーズ及びスチールボール等種々の媒体を使用して粉碎分散させるメディア型分散機、例えば、サンドグラインダー、アジテーターミル、ボールミル及びアトライター等が使用でき、これらの2種以上の設備を組み合わせ使用することもでき、攪拌混合機を組み合わせ使用することもできる。

共重合体の中和塩の水性分散液が長期保存されても、累積平均粒子径や粘度が大幅に変化することの如くにより界面活性剤及び／又は水溶性高分子を使用してもよい。

界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ポリエーテル変成シリコーン、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル・スルホコハク酸部分エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン第2級トリデシルエーテル等）、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル（ポリエチレングリコールラウリン酸エステル、ポリエチレングリコールオレイン酸エステル等）、脂肪酸アルカノールアミド（ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸

モノエタノールアミド等) 等が挙げられる。

なお、塩としては、アンモニア、アルキルアミン (モノエチルアミン、モノブチルアミン、トリエチルアミン等)、アルカノールアミン (モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等) 等のアミン化合物、周期律表第 1 族金属 (リチウム、ナトリウム、カリウム等) 又は周期律表第 2 族金属 (マグネシウム、カルシウム、亜鉛等) 等が挙げられ、完全に、又は部分的に塩となっていてよい。

水溶性高分子としては、セルロース、プルラン、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、グアーガム、カラギーナン、ゼラチン、カードラン、寒天、デンプン、ヒアルロン酸、スクレログルカン、シゾフィラン、レンチナン、パラミロン、カロース、ラミナラン、グルコマンナン、アラビノガラクトン、キサントガム、ウェランガム、ラムザンガム、トラガントガム、キャロブガム、ローカストビーングラム、ペクチン、クインスシード、アルゲコロイド、グリチルリチン酸、デキストラン、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、アガロース、グリコーゲン、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルエチルセルロース、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチル澱粉、メチルヒドロキシプロピル澱粉、酢酸フタル酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリオキシエチレンプロピレン共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、アクリルアミド及びアクリル酸の共重合体、アクリルアミド及びメタクリル酸塩の共重合体、メタクリルアミド及びアクリルアミドの共重合体、メタクリルアミド及びメタクリル酸の共重合体、メタクリルアミド及びメタクリル酸塩の共重合体、アクリル酸及びマレイン酸の共重合体、アクリル酸塩及びマレイン酸塩の共重合体、スチレン及びマレイン酸の共重合体、スチレン及びマレ

イン酸塩の共重合物等が挙げられる。

なお、塩としては、アンモニア、アルキルアミン（モノエチルアミン、モノブチルアミン、トリエチルアミン等）及びアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）等のアミン化合物、周期律表第1族金属（リチウム、ナトリウム、カリウム等）及び周期律表第2族金属（マグネシウム、カルシウム、亜鉛等）等が挙げられ、完全に、又は部分的に塩となっていてよい。

界面活性剤及び／又は水溶性高分子の使用割合は、共重合体の中和塩100質量部に対して、0～50質量部、好ましくは0～30質量部、さらに好ましくは0～20質量部である。界面活性剤及び／又は水溶性高分子が50質量部を越える量の場合は、塗工液の泡立ちが大きくなり、操業に支障を生じさせ、かつ、印刷用紙の耐水性も低下する。

本発明において共重合体の中和塩の水性分散液には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、帯電防止剤、耐候安定剤、汚染防止剤、分散剤、防腐防黴剤、殺菌剤、消泡剤、すべり性付与剤、ブロッキング防止剤、増粘剤、保水剤、香料、染料又は顔料を含有又は混合させてもよい。

本発明の紙用すべり性付与剤の適用される紙及び板紙に使用されるパルプとしては、クラフトパルプ又はサルファイトパルプ等の晒又は未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプ又はサーモメカニカルパルプ等の晒又は未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙又は脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用できる。本発明の紙用すべり性付与剤の塗工前の紙及び板紙には、填料、染料、酸性抄紙用ロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー系又はアルケニルコハク酸無水物系中性抄紙用サイズ剤、中性抄紙用ロジン系サイズ剤等のサイズ剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤又は消泡剤等の添加物も、各々紙種に要求される物性を発現するために、必要に応じて使用してもよい。填料としては、クレー、タルク、酸化チタン、重質又は軽質炭酸カルシウム等が挙げられる。これらを単独で又は併用してもよい。

本発明の紙用すべり性付与剤をクリアー塗工するための塗工機としては、サイズプレス、フィルムプレス、ゲートロールコーター、シムサイザー、ブレードコ

ーター、カレンダー、パーコーター、ナイフコーター、エアーナイフコーター、カーテンコーター等を用いることができる。また、スプレー塗工機により原紙表面に塗布することもできる。

本発明の紙用すべり性付与剤を塗工する場合、この紙用すべり性付与剤を単独に塗工してもよいし、もしくは酸化澱粉、磷酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類又はアルギン酸ソーダ等の水溶性高分子を塗工液に混合して使用することもできる。また、他の表面サイズ剤、防すべり性付与剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、染料又は顔料等の添加物の少なくとも1種を併用してもよい。

本発明のクリアー塗工用すべり性付与剤を塗工して得ることができる紙及び板紙としては、各種の紙及び板紙を挙げることができる。例えば、PPC用紙、インクジェット記録用紙、レーザープリンター用紙、フォーム用紙、熱転写用紙、感熱記録用紙等の記録用紙、アート紙、キャストコート紙、上質コート紙等のコート紙、クラフト紙、純白ロール紙等の包装用紙、その他ノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、新聞用紙等の洋紙、マニラボール、白ボール、チップボール等の紙器用板紙又はライナー等の板紙が挙げられる。本発明のすべり性付与剤は紙及び板紙に塗布せしめることにより十分なるすべり性付与効果を発現する機能はもとよりのこと、併せてこれらの紙及び板紙へのサイズ性付与の効果をも発現する機能をも有するものである。

〔作用〕

従来的高级脂肪酸金属塩、高级脂肪酸アמיד、ワックスエマルジョン、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、液状炭化水素油エマルジョン、ポリエチレンジスパーション又は脂肪族硫酸化油等よりなる紙用すべり性付与剤は、界面活性剤及び／又は水溶性高分子のすべり性付与剤粒子への吸着により粒子が安定化されているので、pHが低く、かつ、高シェア的环境下では、すべり性付与剤粒子同士の衝突で界面活性剤及び／又は水溶性高分子が脱着し、すべり性付与剤粒子が凝集体を形成し、スカムを発生させるものと思われる。一方、本発明の共重合体の中和塩の場合には、アニオン基がポリマー鎖に共有結

合しているので、pHが低く、かつ、高シェアの環境下でも分散安定性に優れ、スカムの発生がないものと思われる。また、不飽和カルボン酸（塩）（b）の比率が高くなるとすべり性付与効果が低下するが、50モル%以下の共重合組成比の場合には、すべり性付与効果の低下が少なく、摩擦係数を効果的に低下させることができるものと思われる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例や試験方法等における部は質量部を意味する。

（1）すべり性付与剤の調製

〔製造例1〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：150℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：1500kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤（A）の累積体積平均粒子径は60nmであった。

共重合体	25.00質量部
(エチレン／アクリル酸 = 90／10 [モル%])	
水酸化カリウム	0.03質量部
水	74.97質量部
合計	100.00質量部

〔製造例2〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：150℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：100kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤（B）の累積体積平均粒子径は10000nmであった。

共重合体	20.00質量部
(エチレン／アクリル酸 = 80／20 [モル%])	
アンモニア水（25質量%）	1.09質量部
水	78.91質量部

合計 100.00質量部

〔製造例3〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：500kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤(C)の累積体積平均粒子径は3000nmであった。

共重合体 40.00質量部

(エチレン/アクリル酸カリウム = 95/5[モル%])

水 60.00質量部

合計 100.00質量部

〔製造例4〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：150℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：700kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤(D)の累積体積平均粒子径は15nmであった。

共重合体 25.00質量部

(エチレン/メタクリル酸 = 90/10[モル%])

水酸化ナトリウム 0.03質量部

水 74.97質量部

合計 100.00質量部

〔製造例5〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：100kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤(E)の累積体積平均粒子径は5000nmであった。

共重合体 60.00質量部

(エチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル = 75/10/15[モル%])

水酸化カリウム 0.02質量部

水 39.98質量部

合計 100.00 質量部

〔製造例6〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、ゆっくりと25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤（F）の累積体積平均粒子径は45000nmであった。

共重合体	20.00質量部
(スチレン/マレイン酸 = 55/45[モル%])	
ジエタノールアミン	0.004質量部
水	79.996質量部
合計	100.00 質量部

〔比較製造例1〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：1000kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤（G）の累積体積平均粒子径は40nmであった。

共重合体	30.00質量部
(エチレン/アクリル酸 = 99.5/0.5 [モル%])	
水酸化カリウム	0.002質量部
水	69.998質量部
合計	100.00 質量部

〔比較製造例2〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、ゆっくりと25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤（H）の累積体積平均粒子径は80000nmであった。

共重合体	50.000質量部
------	-----------

(エチレン／メタクリル酸／メタクリル酸メチル＝40／35／25[モル%])

水酸化ナトリウム 0.006質量部

水 49.994質量部

合計 100.00 質量部

〔比較製造例3〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：140℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：200kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤(I)の累積体積平均粒子径は5000nmであった。

共重合体 75.00質量部

(エチレン／メタクリル酸 = 90／10[モル%])

アンモニア水（25質量%） 6.80質量部

水 18.20質量部

合計 100.00質量部

〔比較製造例4〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：180℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー（圧力：700kg/cm²）で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤(J)の累積体積平均粒子径は30nmであった。

酸化ポリエチレンワックス 32.0質量部

(酸価：18mgKOH/g)

水酸化カリウム 5.1質量部

ポリオキシエチレン（11モル付加物） 8.0質量部

ドデシルアルキルエーテル

水 54.9質量部

合計 100.0質量部

〔比較製造例5〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した（温度：180℃、時間：3時間）。これを、さらに高圧ホモジナイザー

(圧力：700 kg/cm²) で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤 (K) の累積体積平均粒子径は30 nmであった。

酸化ポリエチレンワックス 28.8質量部

(酸価：18 mg KOH/g)

水酸化カリウム 4.6質量部

ポリオキシエチレン (11モル付加物) 7.2質量部

ドデシルアルキルエーテル

SNデフォーマー 171 10.0質量部

(サンノブコ (株) 製 消泡剤)

水 49.4質量部

合計 100.0質量部

〔比較製造例6〕

以下の成分をオートクレーブに全量仕込み、プロペラ型攪拌機を使用して攪拌混合した (温度：180℃、時間：3時間)。これを、さらに高圧ホモジナイザー

(圧力：700 kg/cm²) で処理し、25℃に冷却した。

得られたすべり性付与剤 (L) の累積体積平均粒子径は20 nmであった。

酸化ポリエチレンワックス 32.0質量部

(酸価：18 mg KOH/g)

水酸化カリウム 4.6質量部

ポリオキシエチレン (4モル付加物) 4.0質量部

ステアリルアミノエーテル

ポリオキシエチレン (11モル付加物) 8.0質量部

ドデシルアルキルエーテル

水 51.4質量部

合計 100.0質量部

製造例1～6及び比較製造例1～6のすべり性付与剤の数平均分子量、累積体積平均粒子径、中和塩、中和度を表1に示す。

「累積体積平均粒子径の測定」

すべり性付与剤の粒子の累積体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分析計〔日

機装（株）製のマイクロトラック粒度分析計] により測定した。

表 1

すべり性 付与剤	共重合体 (I)			数平均 分子量	累積体積 平均粒子径 [nm]	中和塩	塩基性物質 含有量 [モル当量]
	オレフィン(a) [モル%]	不飽和カルボン酸塩(b) [モル%]	単量体(c) [モル%]				
実施例に使用	A	エチレン (90.0)	アクリル酸 (10.0)	—	3000	60	カリウム
	B	エチレン (80.0)	アクリル酸 (20.0)	—	700	10000	アンモニア
	C	エチレン (95.0)	アクリル酸 (5.0)	—	48000	3000	カリウム
	D	エチレン (90.0)	メタクリル酸 (10.0)	—	2500	15	ナトリウム
	E	エチレン (75.0)	メタクリル酸 (10.0)	メタクリル酸メチル (15.0)	20000	5000	カリウム
	F	スチレン (55.0)	マレイン酸 (45.0)	—	25000	45000	ジエタノール アミン
比較例に使用	G	エチレン (99.5)	アクリル酸 (0.5)	—	3000	40	カリウム
	H	エチレン (40.0)	アクリル酸 (35.0)	メタクリル酸メチル (25.0)	70000	80000	ナトリウム
	I	エチレン (90.0)	メタクリル酸 (10.0)	—	300	5000	アンモニア
	J	酸化ポリエチレン (酸価 18 mgKOH/g)			2000	30	カリウム
	K	酸化ポリエチレン (酸価 18 mgKOH/g) 消泡剤 10質量%含有			2000	30	カリウム
	L	酸化ポリエチレン (酸価 18 mgKOH/g)			2000	20	カリウム ポリオキシエチレン スチレン/アミン/エーテル
M	ステアリン酸カルシウム (サンノブコ (株) 製 ノブコート C-104-HS)			—	5000	—	—

〔実施例 1〕

針葉樹クラフトパルプ 12 部、サーモメカニカルパルプ 22 部、及び脱墨古紙パルプ 66 部の割合で混合、レファイナーで離解してフリーネス 110 ml (c s f /カナダ標準フリーネス) に調整したパルプスラリー (紙料) に、填料としてホワイトカーボンを絶乾パルプ当たり 2 % 添加した後、ツインワイヤー型抄紙機により抄紙を行い、米坪 42 g/m^2 の新聞用原紙を得た。

次いで、塗工速度 1300 m/分 のゲートロールコーターにて、酸化デンプンを塗布量 0.5 g/m^2 、すべり性付与剤 A を塗布量 0.0031 g/m^2 (両面当たり) となるように塗布し、カレンダー処理後、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔実施例 2〕

すべり性付与剤 A の塗布量が 0.0044 g/m^2 (両面当たり) となるように塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔実施例 3〕

すべり性付与剤 D を塗布量 0.0035 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔実施例 4〕

すべり性付与剤 D を 0.0049 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔比較例 1〕

すべり性付与剤を塗布しなかったこと以外は実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔比較例 2〕

すべり性付与剤 J を 0.0045 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔比較例 3〕

すべり性付与剤 K を 0.0043 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔比較例 4〕

すべり性付与剤 L を 0.0044 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔実施例 5〕

澱粉塗布量を 0.3 g/m^2 (両面当たり)、すべり性付与剤 A を 0.0050 g/m^2 (両面当たり)、表面サイズ剤 (商品名: KN-520、ハリマ化成 (株) 製) を 0.06 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 1 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔実施例 6〕

すべり性付与剤 A を 0.0091 g/m^2 (両面当たり) 塗布した以外は、実施例 5 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

〔比較例 5〕

すべり性付与剤を塗布しなかったこと以外は実施例 5 と同様の条件で、オフセット印刷用新聞用紙を得た。

実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 5 で得られたオフセット印刷用新聞用紙について下記の項目を測定した。

結果を表 2 に示す。

○スカム発生率: 5 kg の塗布液を 4 時間放置後、塗布液を 42 メッシュの金網で濾過し、濾過残さの絶乾重量を測定し、濾過残さの絶乾重量の塗布液中の全固形分重量に対する百分率をスカム発生率とした。

○静摩擦係数及び動摩擦係数: J I S P 8147 に準拠した。オフセット印刷用新聞用紙では摩擦係数が 0.6 未満であれば特に問題ではない。

○ネッパリ強度の測定: オフセット印刷用新聞用紙を $4 \times 6 \text{ cm}$ に 2 枚切り取り、塗布面を温度 20°C の水に 5 秒間浸漬後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞用紙原紙を重ね、 50 kg/m^2 の圧力でロールに通し、 25°C 、 $60\% \text{ RH}$ で 24 時間調湿した。 $3 \times 6 \text{ cm}$ の試料片とした後、引っ張り試験機で、引っ張り速度 30 mm/分 の条件で測定を行った。測定値が大きいほど、剥がれにくい (逆の言い方をすると、粘着性が強い) ことを意味する。

本発明のオフセット印刷用新聞用紙では、ネッパリ強度が 500 mN/3 cm

以下のものを、“剥離性が良好である”とした。

表 2

	スカム発生率 (%)	静摩擦係数	動摩擦係数	ネッパリ強度 (mN/3 cm)
実施例1	0	0. 59	0. 57	196
実施例2	0	0. 57	0. 55	147
実施例3	0	0. 59	0. 57	196
実施例4	0	0. 57	0. 55	147
実施例5	0	0. 56	0. 51	400
実施例6	0	0. 52	0. 48	380
比較例1	0	0. 60	0. 58	343
比較例2	1. 5	0. 44	0. 42	147
比較例3	2. 1	0. 42	0. 42	157
比較例4	1. 8	0. 43	0. 42	137
比較例5	0	0. 59	0. 54	441

表2に示されるように、本発明のクリア塗工用すべり性付与剤は、スカムの発生がなく、塗工適性が良好であり、ネッパリの問題もない。これに対して、比較例2～4で使用したクリア塗工用すべり性付与剤はスカムが発生し、塗工適性に問題があった。

産業上の利用可能性

従来のクリア塗工用すべり性付与剤はスカムが発生し、塗工適性に問題があるが、本発明のクリア塗工用すべり性付与剤はスカムの発生がなく、塗工適性が良好であり、ネッパリの問題もない。本発明のクリア塗工用すべり性付与剤は、P P C用紙、インクジェット記録用紙、レーザープリンター用紙、フォーム用紙、熱転写用紙、感熱記録用紙等の記録用紙、アート紙、キャストコート紙、上質コート紙等のコート紙、クラフト紙、純白ロール紙等の包装用紙、その他ノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、新聞用紙等の洋紙、マニラボール、白ボール、チップ

ボール等の紙器用板紙又はライナー等の板紙等に、塗布せしめることにより十分なるすべり性付与効果を発現する機能とともに、これらの紙及び板紙へのサイズ性付与の効果をも発現する機能をも有する。

請求の範囲

1. 飽和オレフィン（成分（a））及び不飽和カルボン酸（塩）（成分（b））を共重合成分として含む共重合体を含有してなることを特徴とするクリアー塗工用すべり性付与剤。
2. 上記共重合体が、成分（a）＋成分（b）の全モル数に対して成分（a）が50～99モル%、成分（b）が50～1モル%であることを特徴とする請求項1記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。
3. 上記共重合体が、上記不飽和オレフィン（成分（a））及び上記不飽和カルボン酸（塩（成分（b））と共重合可能な成分（成分（c））を、成分（a）＋成分（b）の全モル数に対して20モル%以下含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。
4. 上記共重合体中のカルボキシル基1モル当量に対して塩基性基が0.05～3モル当量の塩基性物質を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。
5. 上記共重合体の累積体積平均粒子径が、1～50000nmであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤。
6. 請求項1～5のいずれかに記載のクリアー塗工用すべり性付与剤を固形分換算で0.001～1g/m²塗工したことを特徴とするクリアー塗工紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H19/20, D21H21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, D21H19/20, D21H21/14

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-153239 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 26 May, 1992 (26.05.92), Full text (Family: none)	1, 2, 5, 6 3
Y	JP 3-137295 A (San'nobuko Kabushiki Kaisha, Oji Paper Co., Ltd.), 11 June, 1991 (11.06.91), Full text (Family: none)	3
A	JP 4-57998 A (San'nobuko Kabushiki Kaisha), 25 February, 1992 (25.02.92), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2003 (06.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-62777 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 March, 1996 (08.03.96), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2-308242 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 December, 1990 (21.12.90), Full text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03719

Although claim 1 has a description "saturated olefin", the international search report has been prepared under the judgment that the phrase is the mistake for "unsaturated olefin".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H19/20, D21H21/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI L D21H19/20 D21H21/14

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-153239 A (東邦化学工業株式会社) 1992. 05. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6
Y		3
Y	J P 3-137295 A (サンノブコ株式会社, 王子製紙株式会社) 1991. 06. 11, 全文 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-57998 A (サンノブコ株式会社) 1992.02.25, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 8-62777 A (三菱製紙株式会社) 1996.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2-308242 A (富士写真フイルム株式会社) 1990.12.21, 全文 (ファミリーなし)	1-6

請求の範囲 1 には「飽和オレフィン」との記載があるが、これは「不飽和オレフィン」の誤記であると判断して、国際調査報告を作成した。